



Dkt. 1248/72122

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Application of: Yoshihiro SUGI et al.

Serial No.: 10/800,395

Group Art Unit: 1725

Filed: March 10, 2004

Examiner: Christina Johnson

For: CATALYST COMPOSITION FOR THE ISOMERIZATION OF N-PARAFFIN AND A  
PROCESS FOR ISOMERIZING N-PARAFFIN

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Sir:

Applicant hereby submits a certified copy of priority Japanese application No. 2003-064024 and hereby claims priority under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

PAUL TENG, Reg. No. 40,837  
Attorney for Applicant  
Cooper & Dunham LLP  
1185 Avenue of the Americas  
New York, N.Y. 10036  
Tel.: (212) 278-0400

I hereby certify that this correspondence is being deposited this date with the U.S. Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

  
Paul Teng  
Reg. No. 40,837

Apr. 10, 2006  
Date.

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 6 4 0 2 4  
Application Number:

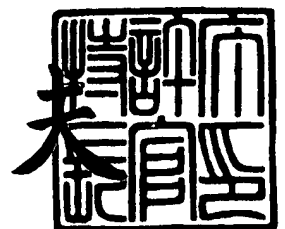
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 6 4 0 2 4 ]

願      人      岐 阜 大 学 長  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 52590  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01J 29/04  
C07C 5/22

## 【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市柳戸 1 - 1 岐阜大学工学部内

【氏名】 杉 義弘

## 【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市柳戸 1 - 1 岐阜大学工学部内

【氏名】 窪田 好浩

## 【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市柳戸 1 - 1 岐阜大学産官学融合センター  
内

【氏名】 西村 陽一

## 【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市柳戸 1 - 1 岐阜大学工学部内

【氏名】 プスパラツ

## 【特許出願人】

【識別番号】 391012257

【氏名又は名称】 岐阜大学長

## 【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 n-パラフィンの異性化用触媒組成物及びn-パラフィンの異性化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベータゼオライトからなるn-パラフィン異性化用触媒であって、該ベータゼオライトはセリウムを含有し、該ゼオライト中の該セリウムの割合は該ゼオライト中のケイ素原子に対するセリウム原子の比  $[Ce] / [Si]$  で0.001～0.2の範囲にあり、かつ該ベータゼオライトはドライゲル法により合成されたもので、その平均粒子径が0.01～0.1  $\mu m$ であることを特徴とするn-パラフィンの異性化用触媒。

【請求項2】 n-パラフィンを触媒の存在下で異性化する方法において、該触媒として、請求項1に記載の触媒を用いることを特徴とするn-パラフィンの異性化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、n-パラフィンの異性化用触媒およびn-パラフィンの異性化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ガソリン留分中に存在するn-パラフィンはオクタン価が低いため、ガソリン使用の自動車燃料油として好ましくない。一方、その異性体であるイソパラフィンはオクタン価が高いためにガソリン中のイソパラフィン含有率を向上させることが求められる。このため、n-パラフィンの異性化はガソリン製造の重要なプロセスとして知られている。工業的異性化法として、塩素処理した白金担持アルミナ ( $Pt-Al_2O_3$ ) 触媒を使用したプロセスが知られている。しかし、これらのプロセスは触媒から塩素が流出するため、常時塩素源を供給しなければならない。また、流出塩素は装置の腐蝕、生成油中に微量の塩素が残存すること、塩素による環境汚染などの問題がある。また、触媒寿命を長くするために、不活

性化の原因となる原料油パラフィンの水分、硫黄分などを1ppm以下に精製する必要がある。このため、クリーンな異性化プロセス開発が望まれている。

#### 【0003】

環境負担性の低いn-パラフィン異性化触媒として、結晶性アルミノシリケート（ゼオライト）、硫酸ジルコニアや三酸化モリブデンなどが知られている。結晶性アルミノシリケートの中ではベータゼオライトが高い異性化活性を示すことも知られている。

#### 【0004】

ベータゼオライトは、三次元の12酸素員環細孔からなるアルミノ珪酸塩であり、その結晶構造、化学組成については非特許文献1に記されている。ベータゼオライトの製造方法については、例えば、米国特許第3308069号明細書（特許文献1）や、米国特許第4642226号明細書（特許文献2）、特開平5-201722号公報（特許文献3）、特開平6-91174号公報（特許文献4）、特表平8-509452号公報（特許文献5）等に記載されている。また、ドライゲル法による合成法が非特許文献2に記載されている。

ベータゼオライトは、n-パラフィンの異性化能には優れているものの、炭素析出が多いので、短時間に急激な活性劣化が起これ、触媒寿命が短いという欠点を有する。触媒活性低下を抑制する手段として、該ゼオライトに貴金属を担持させたゼオライトが使用されているが、より活性低下を抑えるために、触媒本体の炭素析出能を抑制することが必要である。

#### 【0005】

##### 【非特許文献1】

Atlas of Zeolite Framework Types, Fifth Revised Edition 2001, Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 2001, Elsevier

##### 【非特許文献2】

Topics in Catalysis, 9, 1441 (1999).

**【特許文献 1】**

米国特許第 3 3 0 8 0 6 9 号明細書

**【特許文献 2】**

米国特許第 4 6 4 2 2 2 6 号明細書

**【特許文献 3】**

特開平 5 - 2 0 1 7 2 2 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 6 - 9 1 1 7 4 号公報

**【特許文献 5】**

特表平 8 - 5 0 9 4 5 2 号公報

**【0 0 0 6】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、*n*-パラフィンの異性化用触媒において、炭素析出を減少させた触媒を提供するとともに、該触媒を用いる *n*-パラフィンの異性化方法を提供することをその課題とする。

**【0 0 0 7】****【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、以下に示す *n*-パラフィンの異性化用触媒及び *n*-パラフィンの異性化方法が提供される。

(1) ベータゼオライトからなる *n*-パラフィン異性化用触媒であって、該ベータゼオライトはセリウムを含有し、該ゼオライト中の該セリウムの割合は該ゼオライト中のケイ素原子に対するセリウム原子の比  $[Ce] / [Si]$  で 0.001 ~ 0.2 の範囲にあり、かつ該ベータゼオライトはドライゲル法により合成されたもので、その平均粒子径が 0.01 ~ 0.1  $\mu m$  であることを特徴とする *n*-パラフィンの異性化用触媒。

(2) *n*-パラフィンを触媒の存在下で異性化する方法において、該触媒として、前記 (1) に記載の触媒を用いることを特徴とする *n*-パラフィンの異性化方法。

**【0 0 0 8】**

**【発明の実施の形態】**

本発明の  $n$ -パラフィン異性化用触媒は、セリウム元素を含有するドライゲル法により合成されたベータゼオライト（以下、 $Ce-\beta Z$ と略記する）からなり、そのセリウム含有量は、ケイ素原子（ $Si$ ）に対する原子比  $[Ce]/[Si]$  で、 $0.001 \sim 0.2$ 、好ましくは  $0.002 \sim 0.1$  である。

**【0009】**

前記  $Ce-\beta Z$  は、ドライゲル法によるベータゼオライトの合成に際して、（i）アルカリ金属カチオン源、（ii） $Al_2O_3$  源、（iii） $SiO_2$  源、（iv）有機構造規制物質（有機テンプレート）及び（v）水とともに、（vi）セリウム源を用いることによって合成することができる。

**【0010】**

アルカリ金属イオン源としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が用いられる。

$Al_2O_3$  源としては、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミニウムイソプロポキシド、アルミナ等が用いられる。

$SiO_2$  源としては、コロイド状シリカ、シリカヒドロゾル、ケイ酸、ケイ酸塩、ケイ酸水酸化物、シリカゲル、オルト珪酸エチル、オルト珪酸メチル等が挙げられる。

**【0011】**

有機テンプレートとしては、ベータゼオライトを与えるものであればよく、従来公知の各種の窒素又は燐を含む各種の有機化合物が用いられる。

このようなものには、第1級～第3級アミン化合物や第4級アンモニウム化合物が包含される。アミン化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、エチレンジアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ベンジルアミン、ピリジン、ピペリジン等が挙げられる。アンモニウム化合物の具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、ジベンジルジメチルアンモニウム等の水酸化物又は各種塩（塩化物、臭化物等）が挙げられる。

**【0012】**



セリウム源としては、硝酸セリウム、酢酸セリウムなどのセリウム塩、セリウムエトキシド、セリウムメトキシドなどのセリウムアルコキシドが用いられる。

#### 【0013】

本発明で用いる  $Ce-\beta Z$  において、その組成モル比は、以下の通りである。

$SiO_2/Al_2O_3$ : 20~300、好ましくは 60~200

$CeO_2/SiO_2$ : 0.001~0.2、好ましくは 0.002~0.1

$OH/SiO_2$ : 0.2~0.6、好ましくは 0.4~0.5

$H_2O/SiO_2$ : 5~30、好ましくは 10~20

$M/SiO_2$ : 0.04~0.10、好ましくは 0.06~0.08

$R/SiO_2$ : 0.2~0.6、好ましくは 0.3~0.5

前記において、Mはアルカリ金属カチオン、Rは有機テンプレートを示す。

#### 【0014】

セリウムを含有するベータゼオライトに関する調製方法としては水熱合成法がある。この方法では、予め調製したベータゼオライトに硝酸セリウム、酢酸セリウムなどのセリウム塩、セリウムエトキシド、セリウムメトキシドなどのアルコキシド等を含浸担持させることにより製造できる。さらに、セリウム塩を用い予め合成されたベータゼオライトのプロトンにセリウムカチオンにイオン交換させることによりセリウムを含有させた  $Ce-\beta Z$  を製造できる。

しかしながら、本発明者らの研究によれば、前記した方法で得られた  $Ce-\beta Z$  は、 $n$ -パラフィン異性化用触媒としては、未だ不満足のものであることが判明した。

そこで、本発明者らは、ドライゲル法により  $Ce-\beta Z$  を合成し、その  $n$ -パラフィン異性化能を検討したところ、このドライゲル法で合成された  $Ce-\beta Z$  は、高い異性化活性を有する上に、炭素析出が少なく、長い触媒寿命を有することを見出した。

#### 【0015】

ドライゲル法により  $Ce-\beta Z$  を合成するには、 $Al_2O_3$  源、 $SiO_2$  源、セリウム源、アルカリ金属カチオン源、有機テンプレート及び水からなる反応混合物を作り、これを攪拌してゲル化物とし、これを攪拌しながら 80~90℃に

加熱して乾燥し、固形物（ドライゲル）を得る。この固形物を粉砕して粉体とする。この粉体の平均粒径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

#### 【0016】

次に、この粉体を、水蒸気の存在下、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度に保持して結晶化させる。

この結晶化物を $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ にて焼成して、有機テンプレートを焼失させた後、硝酸アンモニウム溶液を用いてアンモニウム化した。次いで $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ にて焼成することより、H型Ce- $\beta$ Zを得た。このCe- $\beta$ Zの粒子径は、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0017】

前記のようにして得られる微粒子状Ce- $\beta$ Zは、そのまま触媒として使用することも可能であるが、通常は、加圧成形し、成形物の形態で使用される。この場合の形態は、粒状、球状、円柱状、円筒状、ペレット状等の各種の形態であることができる。

また、Ce- $\beta$ Zを成形して成形物とする場合、成形助剤バインダーを併用することができる。バインダーとしては、 $\alpha$ -アルミナのような表面積が小さく、不活性な無機物質が挙げられる。

#### 【0018】

本発明のCe- $\beta$ Zからなる触媒を用いてn-パラフィンの異性化を行うにはn-パラフィンを本発明触媒と接触させればよい。この場合、反応雰囲気としては、炭素析出を抑制する点から、水素雰囲気が好ましく用いられるが、本発明の場合、炭素析出量が抑制されることから、触媒寿命を長くして、安定的に運転することが出来る。

#### 【0019】

反応温度（接触温度）は、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $350 \sim 450^\circ\text{C}$ である。反応圧力は $0.5 \sim 100$ 気圧、好ましくは $1 \sim 10$ 気圧である。接触方式としては、固定床方式や、流動床方式、移動床方式等の各種の方法を採用する

ことができる。

### 【0020】

反応に供する原料である  $n$ -パラフィンとしては、その炭素数が 4～15、好ましくは 6～12 のものが用いられる。反応原料としては、 $n$ -パラフィン単独、あるいは  $n$ -パラフィンと他の炭化水素、例えば、イソパラフィンとの混合物の形態で用いることができる。生成物のオクタン価はイソパラフィンの形態、その量により決まる。また、 $n$ -パラフィンとイソパラフィンの存在率は反応温度における平衡により決まるので、原料における他の炭化水素の混合率は低いほど異性化率は高くなり、生成物のオクタン価は高くなる。このため、原料としては  $n$ -パラフィン単独が望ましい。

### 【0021】

#### 【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

### 【0022】

#### 実施例 1

(ドライゲル法による  $Ce-\beta Z$  の調製)

水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) 0.5 mmol を含む濃度 3 wt % の水溶液と、NaOH 0.5 mmol を含む濃度 25.2 wt % の水溶液とを混合し、この混合物に、50 mmol の  $SiO_2$  を含むコロイダルシリカ (Ludox HS-40) 7.51 g を加え、30 分間攪拌した。

次に、この混合物に、0.01 mmol の  $Al_2(SO_4)_3$  を加温蒸留水 5.40 ml に溶かした溶液を加え、30 分間攪拌し、次いで 0.0133 mmol の  $Ce(NO_3)_3$  を加え、2 時間攪拌した。

このようにして得られたゲルを、攪拌しながら、80～90℃の油浴上で約 2.5 時間乾燥した。ゲルが高粘性になった時点で、テフロン (商標) 製ロッドを用いて、それが乾燥するまで (約 30 分) かき混ぜた。

### 【0023】

このようにして、得られた白色の固形物を粉砕して微粉末とし、テフロン (商標) 製カップ (内径 37 mm、高さ 55 mm) に移した。このカップを、テフロ

ン（商標）で内張りしたオートクレーブ（125ml）に入れた。このオートクレーブの底部には、少量の水（乾燥ゲル1g当り約0.2g）を存在させた。このオートクレーブを175℃で2日間加熱することにより、その乾燥ゲルを結晶化させた。次いで、オートクレーブを冷水で冷却し、ゼオライトをカップから取出し、水洗した後、室温で乾燥した。

次に、このゼオライトを550℃に焼成してそれに含まれる有機テンプレート（TEAOH）を焼失させた後、硝酸アンモニウム水溶液を用いてアンモニウム化し、次いで550℃で7時間焼成した。このようにして、プロトン型（H型）のセリウム含有ベータゼオライト（試料1）を得た。

#### 【0024】

このゼオライトの組成（モル比）は、以下の通りである。

$\text{SiO}_2 : 1, \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.01, \text{CeO}_2 : 0.0062$

#### 【0025】

また、このゼオライトのX線回折線の詳細を図1に示す。

さらに、このゼオライトの構造については、ICP、TG-DTA、IR、NH<sub>3</sub>-TPD、NMR等の分析法によりベータゼオライト構造であることを確認した。

#### 【0026】

### 実施例2

（n-ヘキサンの異性化）

実施例1で得たセリウムを含むベータゼオライト（H型Ce-βZ、試料1）を触媒として用いて、n-ヘキサンの異性化を以下のようにして行った。

触媒1gを充填した流通式反応装置に、n-ヘキサンを流速0.15ml/分で、流速20ml/分のキャリアーガス（N<sub>2</sub>）とともに流通させた。この際、反応温度を、400℃、反応圧力を1気圧に設定した。

#### 【0027】

イソパラフィン選択率は、以下の式で定義される。

$$\text{イソパラフィン選択率} = (X/Y) \times 100$$

この際、X及びYは以下の通りの式で示される。

$X = 2 - \text{MP} + 3 - \text{MP} + 2, 3 - \text{DMB} + 2, 2 - \text{DMB} + 2 - \text{MB} + \text{IB}$

なお、2-MPは2-メチルペンタン、3-MPは3-メチルペンタン、2, 3-DMBは2, 3-ジメチルブタン、2, 2-DMBは2, 2-ジメチルブタン、2-MBは2-メチルブタン、IBはイソブタンの各生成量を表す。

Yは反応したヘキサンの量を示す。

### 【0028】

イソパラフィン収率は、以下の式で定義される。

$$\text{イソパラフィン収率} = (\text{イソパラフィン選択率} \times Y) \times 100$$

### 【0029】

表1に試料1による流通時間とn-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量（重量%）を併せて示した。初期にコークの沈着による活性の低下が認められるが、流通時間が経過してもコーク析出は増加せず、活性に著しい低下は認められないことがわかる。

### 【0030】

【表1】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
10	42.98	23.14	53.85	0.96
60	39.94	19.54	48.93	0.95
110	33.47	16.07	48.00	1.05
160	31.68	14.54	45.91	1.15
210	38.50	18.39	47.77	1.20
260	28.91	13.02	45.02	1.42

### 【0031】

#### 実施例3

Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>量を0.026mmolとした以外は、実施例1と同様の方法により、H型Ce-βZ（試料2）を調製した。

このゼオライトの組成（モル比）は、以下の通りである。

SiO<sub>2</sub>:1、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01、CeO<sub>2</sub>:0.0064

## 【0032】

上記触媒を用いて実施例2と同反応条件にてn-ヘキサンの異性化反応を調べた。

## 【0033】

表2に試料2による流通時間とn-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量(重量%)を併せて示した。流通時間が経過してもコーク析出は増加せず、活性に著しい低下は認められないことがわかる。

## 【0034】

【表2】

流通時間 (分)	n-ヘキサ ン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
10	32.48	15.36	47.3	—
60	31.31	14.37	45.89	—
110	30.17	13.63	45.18	—
160	31.76	14.08	44.33	—
210	28.53	12.66	44.37	—
260	24.83	10.79	43.47	0.54

## 【0035】

## 比較例1

セリウムを含まない実施例1の組成でベータゼオライト(H型 $\beta$ Z、比較試料1)を調製した。

このゼオライトの化学組成(モル比)は下記の通りである。

$\text{SiO}_2$ :1、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :0.01

セリウムを除いて試料1と同様の化学組成であった。

## 【0036】

比較試料1を触媒として、実施例3と同様反応条件でn-ヘキサンの異性化反応を行った。

表3に比較試料1による流通時間経過とn-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量(重量%)を示した。セリウムを全く含ま

ないベータゼオライトは、初期活性が低く、また、流通時間の経過とともにコーク析出量が多くなった。これに伴って転化率の著しい低下が認められた。

【0037】

【表3】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
60	25	15.47	61.87	2.43
110	11.22	6.17	54.97	2.35
160	10.96	6.09	55.6	3.62
210	11.47	6.23	54.29	3.7
260	9.99	4.80	48.03	3.85

【0038】

#### 比較例 2

ドライゲル法によるセリウムの効果を調べるため、比較試料 1 に硝酸セリウムを含浸法にて Ce 担持して、セリウムを含む  $\beta$  Z (比較試料 2) を調製した。

このゼオライトの化学組成 (モル比) は下記の通りである。

$\text{SiO}_2 : 1$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.01$ 、 $\text{CeO}_2 : 0.03$

【0039】

比較試料 2 を触媒として、実施例 2 と同様の反応条件で n-ヘキサンの異性化反応を行った。

表 4 に比較試料 2 による流通時間経過と n-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量 (重量%) を示した。比較試料 2 の場合、初期活性が低く、流通時間の経過に伴って、転化率が低下し、イソパラフィンの収率も低下する。また、転化率が低いにもかかわらず、コーク生成量が増加している。

【0040】

【表 4】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
60	20.76	11.80	56.84	1.83
110	16.86	9.53	56.53	1.89
160	14.9	8.55	57.37	2.15
210	13.36	6.81	50.99	2.22
260	12.45	6.43	51.62	2.41

## 【0 0 4 1】

## 比較例 3

(水熱法による  $\text{Ce}-\beta\text{Z}$  の合成法)

水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) 75 mmol を含む濃度 35 wt % の水溶液と、NaOH 45 mmol を含む濃度 25.2 wt % の水溶液とを混合し、この混合物に、150 mmol の  $\text{SiO}_2$  を含むコロイダルシリカ (Ludox HS-40) 7.51 g を加え、30 分間攪拌した。

次に、この混合物に、1.5 mmol の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  を加温蒸留水 30.63 ml に溶かした溶液を加え、30 分間攪拌し、次いで 1.99 mmol の  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  を加え、2 時間攪拌した。このようにして得られたゲルをテフロン (商標) で内張りしたオートクレーブ (125 ml) に入れた。このオートクレーブを 150 °C で 7 日間加熱することにより、その乾燥ゲルを結晶化させた。次いで、オートクレーブを冷水で冷却し、ゼオライトを水洗した後、室温で乾燥した。

次に、このゼオライトを 550 °C に焼成してそれに含まれる有機テンプレート (TEAOH) を焼失させた後、硝酸アンモニウム水溶液を用いてアンモニウム化し、次いで 550 °C で 7 時間焼成した。このようにして、プロトン型 (H 型) のセリウム含有ベータゼオライト (比較試料 3) を得た。

## 【0 0 4 2】

このゼオライトの組成 (モル比) は、以下の通りである。

$\text{SiO}_2$  : 1、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0.03、 $\text{CeO}_2$  : 0.007



そのX線回折線の詳細を図2に示す。

#### 【0043】

##### 比較例4

比較例3で調製した比較試料3を用いる以外は、実施例2と同様にしてn-ヘキサンの異性化を行った。

表5に比較試料3による流通時間経過とn-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの収率と選択率およびコーク析出量（重量%）を示した。流通時間の経過に伴って活性の低下とともに、大量のコーク生成が認められた。

#### 【0044】

【表5】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
10	53.83	30.28	56.26	—
60	34.45	17.72	51.43	—
110	25.16	12.43	49.4	—
160	29.2	14.81	50.71	—
210	22.32	10.88	48.73	—
260	18.88	8.74	46.27	8.15

#### 【0045】

##### 比較例5

実施例2において、Na型 $\beta$ Zを硝酸セリウムでイオン交換によりセリウムを導入したCe- $\beta$ Z（比較試料4）を調製した。

このゼオライトの化学組成（モル比）は下記の通りである。

SiO<sub>2</sub>:1、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01、CeO<sub>2</sub>:0.0062

比較例で調製した比較試料3を用い、実施例2と同様にしてn-ヘキサンの異性化を行った。

#### 【0046】

表6に比較試料3による流通時間経過とn-ヘキサンの転化率、イソパラフィンの選択率およびコーク析出量（重量%）を示した。初期活性が低く、また、流

通時間の経過に伴って活性が著しく低下した。またコークが大量に生成していることがわかる。

【0047】

【表6】

流通時間 (分)	n-ヘキサン 転化率 (%)	イソパラフィン		コーク 生成量 (%)
		収率 (%)	選択率 (%)	
60	30.77	15.30	49.73	—
110	23.72	11.46	48.31	—
160	19.7	9.41	47.78	—
210	19.33	9.19	47.52	—
260	20.71	9.82	47.44	4.77

【図面の簡単な説明】

【図1】

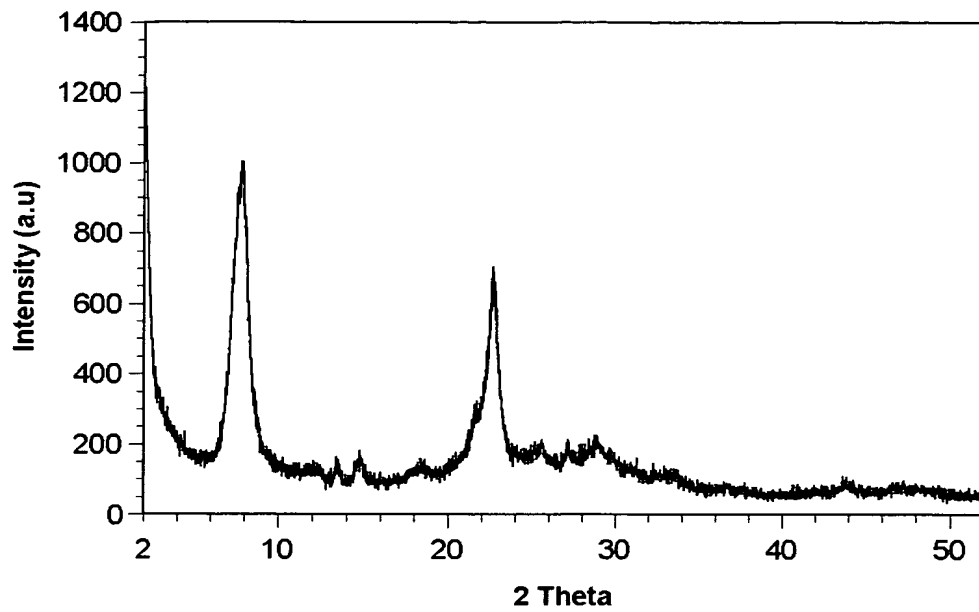
実施例1で得られたセリウム含有ベータゼオライトのX線回折図を示す。

【図2】

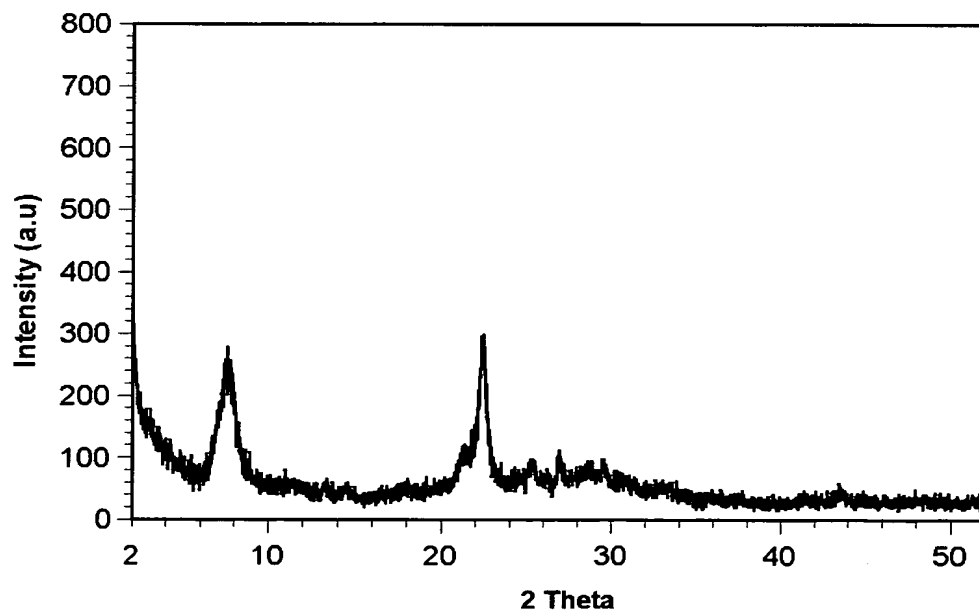
比較例3の水熱合成法で得られたセリウム含有ベータゼオライトのX線回折図を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 n-パラフィンの異性化用触媒において、炭素析出を減少させた触媒を提供する。

【解決手段】 ベータゼオライトからなる n-パラフィン異性化用触媒であって、該ベータゼオライトはセリウムを含有し、該ゼオライト中の該セリウムの割合は該ゼオライト中のケイ素原子に対するセリウム原子の比  $[Ce] / [Si]$  で 0.001～0.2 の範囲にあり、かつ該ベータゼオライトはドライゲル法により合成されたもので、その平均粒子径が 0.01～0.1  $\mu m$  であることを特徴とする n-パラフィンの異性化用触媒。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 6 4 0 2 4
受付番号	5 0 3 0 0 3 8 8 2 6 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 1 1 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成 15 年 3 月 10 日
-------	------------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 6 4 0 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 1 2 2 5 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 1 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1

氏 名

岐阜大学長